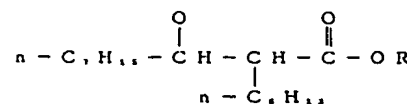
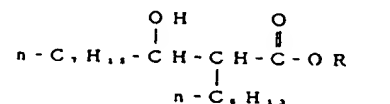


- (54) 2-n-HEXYL-3-HYDROXY-DECANOIC ACID AND ESTER THEREOF
 (11) 1-149751 (A) (43) 12.6.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-310268 (22) 8.12.1987
 (71) AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL (72) TOSHIHIRO KAMATA(2)
 (51) Int. Cl. C07C59/01//A61K31/20,A61K31/23

NEW MATERIAL: A compound shown by formula I (OR is hydroxyl or alcohol residue).

USE: An immunoactivator having weak toxicity and strongly activating action on cell. Since the compound has two chain aliphatic groups, the compound is useful as a raw material for biodegradable surfactant having balanced hydrophilic and lipophilic nature.

PREPARATION: The ketone group of a 2-n-hexyl-3-oxo-n-decanoic acid ester shown by formula II is reduced to give a 2-n-hexyl-3-hydroxy-n-decanoic acid ester shown by formula I. Then this ester is treated with an alkali and the ester group is hydrolyzed to give 2-n-hexyl-3-hydroxy-n-decanoic acid. The compound shown by formula II is obtained by condensing an octanoic acid ester in xylene in the presence of sodium hydride under heating.



(54) OXIDATION OF (POLY)OXYETHYLENE ALKYL ETHER COMPOUND

- (11) 1-149752 (A) (43) 12.6.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-307113 (22) 4.12.1987
 (71) KAWAKEN FINE CHEM CO LTD (72) MORIAKI NOZUE
 (51) Int. Cl. C07C59/125,B01J23/44,C07C51/235//C07B61/00

PURPOSE: To obtain a (poly)oxyethylene alkyl ether acetic acid compound readily in high quality at low cost with slight decomposition, by oxidizing a (poly)oxyethylene alkyl ether compound by using a reactor of fixed bed.

CONSTITUTION: A non-alkali aqueous solution of a (poly)oxyethylene alkyl ether compound shown by the formula $\text{R-O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (R is 1~30C alkyl, alkenyl, cycloalkyl, aryl or aralkyl; n is 2~100) and an oxygen-containing gas are passed through a reactor of fixed bed packed with granular platinum-palladium carbon catalyst and reacted at 30~90°C. The catalyst is obtained by absorbing a water-soluble salt of Pt and Pd on granular active carbon in an aqueous solution at pH ≥ 8 and reducing with a reducing agent (e.g., formalin). A (poly)oxyethylene alkyl ether acetic acid is useful as a surfactant, improver for functional high polymer, high polymer material for organisms, etc.

(54) BIS(BIPHENYL)DIESTER DERIVATIVE AND PRODUCTION THEREOF

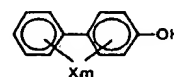
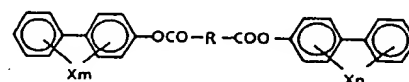
- (11) 1-149753 (A) (43) 12.6.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-308769 (22) 8.12.1987
 (71) TOSOH CORP (72) TAKAO MATSUBA(3)
 (51) Int. Cl. C07C69/63,C07C67/14,C08K5/10,C09K21/08

NEW MATERIAL: A compound shown by formula I (X is halogen; m is 0~9; n is 0~9; m+n>1; R is 1~4C alkylene, phenylene and H contained in the groups can be replaced with halogen).

EXAMPLE: Bis(octabromobiphenyl)terephthalate.

USE: A flame-retardant for high polymer having high melting point, excellent weather resistance and heat resistance.

PREPARATION: A phenylphenol compound shown by formula II is reacted with a dicarboxylic acid dichloride compound shown by the formula Cl-CO-R-CO-Cl in a solvent such as dimethyl acetamide preferably in the presence of a base (e.g., triethylamine) at 0°C~ the temperature of the boiling point of the solvent to give a compound shown by formula I.



⑫ 公開特許公報 (A)

平1-149752

⑮ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成1年(1989)6月12日
 C 07 C 59/125 E-8318-4H
 B 01 J 23/44 Z-8017-4G
 C 07 C 51/235
 // C 07 B 61/00 3 0 0 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 (ポリ) オキシエチレンアルキルエーテル化合物の酸化方法

⑯ 特 願 昭62-307113

⑰ 出 願 昭62(1987)12月4日

⑱ 発 明 者 野 末 守 章 埼玉県志木市本町4-3-33-301

⑲ 出 願 人 川研フラインケミカル 東京都中央区日本橋小舟町6番6号
 株式会社

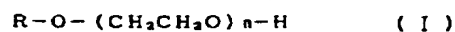
明 細 書

1. 発明の名称

(ポリ) オキシエチレンアルキルエーテル
 化合物の酸化方法

2. 特許請求の範囲

1. 粒状の白金-パラジウム炭素触媒を充填した固定層反応器に、下記一般式 (I)



(式中、Rは炭素数1ないし30のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラリル基からなる群より選ばれる一種の基であり、nは2ないし100の整数を表す)

で示される(ポリ)オキシエチレンアルキルエーテル化合物の非アルカリ性水溶液と酸素含有ガスを流通し反応させることを特徴とする(ポリ)オキシエチレンアルキルエーテル化合物の酸化方法。

2. 白金-パラジウム炭素触媒が、白金およびパラジウムの水溶性塩をpH8以上の水溶液

中で粒状の活性炭に吸着させた後、ホルマリン、蟻酸またはナトリウムボロハイドライドから選ばれた還元剤で還元して得た白金-パラジウム炭素触媒である特許請求の範囲第一項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、下記一般式



(式中、Rは炭素数1ないし30のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラリル基からなる群よりえらばれる一種の基であり、nは2ないし100の整数を表す)

で示される(ポリ)オキシエチレンアルキルエーテル酢酸化合物の工業的製造方法に関する。

(ポリ)オキシエチレンアルキルエーテル酢酸は、界面活性剤、機能性高分子材料の改質剤、生体用高分子材料などの用途に使われている。

従来の技術

(ポリ)オキシエチレンアルキルエーテル酢酸

は、一般に下記の方法で製造し得ることが、既に知られている。

① (ポリ)オキシエチレンアルキルエーテル化合物を過マンガン酸カリ、バナジウム酸アンモン、次亜塩素酸ソーダなどの酸化剤で化学的に酸化する方法。(A.Fradat and E.Marechal, Polymer Bulletin, 4, 205-210, (1981))

② (ポリ)オキシエチレンアルキルエーテル化合物にハロゲン化酢酸の塩またはエステルを反応させる方法。(同上)

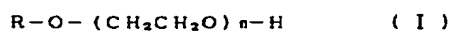
③ (ポリ)オキシエチレンアルキルエーテル化合物を水溶液中、白金系触媒の存在下に酸素含有ガスにより酸化する方法。(特開昭54-79229号公報)

これらの方法のうち、①と②の方法は、どうしても副生物や反応原料の混入が多くなり、目的物が水溶性の高分子で精製が困難であることから、収率や製造コストの点で工業的な実施は事実上不可能といえる。③の方法は、比較的高純度の目的物がフリーの酸の型で得られ、良い方法であるが

アルキルエーテル酢酸化合物が製造でき、しかも生成物の純度まで良くなることを見出し本発明をなすに至った。

問題点を解決する為の手段

すなわち本発明は、粒状の白金-パラジウム炭素触媒を充填した固定層反応器に、下記一般式(I)



(式中、Rは炭素数1ないし30のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラリル基からなる群より選ばれる一種の基であり、nは2ないし100の整数を表す)

で示される(ポリ)オキシエチレンアルキルエーテル化合物の非アルカリ性水溶液と酸素含有ガスを流通し反応させることを特徴とする(ポリ)オキシエチレンアルキルエーテル化合物の酸化方法である。

一般に接触反応に用いられる連続式反応器としては、固定層式と流動層式がある。しかし、(ポリ)オキシエチレンアルキルエーテル化合物酸化

基質及び生成物に界面活性がある為泡立ちが激しく、反応させ難い欠点を有している。また、バッチ式反応である為工業的生産を考えた場合、いくつかの欠点を有している。すなわち、反応完結までの所要時間が8~12時間と長時間を要し、低分子量の基質を反応させる時には反応速度を増すために酸素分圧を空気組成より高くする必要があり、しかも反応濃度が20%前後と薄いため大型の反応装置を必要とする点、酸素の溶解度が小さいので気液固接触を良くする為にかなり大きな攪拌所要動力を要する点、および触媒がかなり細かい粉末状である為触媒を繰り返し使用する際に操作がかなり面倒である点が挙げられる。

発明が解決しようとする問題点

本発明者らは、このような従来方法の欠点を克服し、工業的生産に適した(ポリ)オキシエチレンアルキルエーテル化合物の酸化方法について鋭意研究を重ねた結果、固定層反応器を用いることによって極めて操作性が向上し、小さな反応装置で短時間で連続的に(ポリ)オキシエチレンアル

反応の特徴として、未反応の(ポリ)オキシエチレンアルキルエーテル化合物と(ポリ)オキシエチレンアルキルエーテル酢酸化合物は性質が近似しているため分離精製がほとんど不可能であり、このため反応液中の未反応物や副生成物を極少量に抑える必要がある。この条件を満たすのは流動層式では難しく、またこの反応では反応熱の発生がそれほど多くないことから、固定層式の方法が(ポリ)オキシエチレンアルキルエーテル酢酸化合物の製法として適していると言える。

本発明で使用される触媒は、白金とパラジウムを必須成分とする粒状活性炭に担持された触媒である。しかし、その中でも特に特公昭60-40453号公報に記載された製法の触媒が高活性で優れている。すなわち、5~50メッシュ程度の粒状活性炭を水に浸漬し、これにアルカリを加えてpHを8以上としてから攪拌下に白金とパラジウムの水溶性塩の混合水溶液を滴下し、白金とパラジウムを活性炭に吸着させる。次いでホルマリ

元剤を加えて白金およびパラジウムの塩をそれぞれ
の金属にまで還元した後充分水洗し、そのまま
又は乾燥して本反応に供する。

本発明で使用される(ポリ)オキシエチレンアルキルエーテル化合物としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールラウリルエーテル、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテルなどが挙げられる。このような(ポリ)オキシエチレンアルキルエーテル化合物は水溶液として反応に供する。その濃度は、分子量により異なるが10ないし50重量%が好ましい。あまり薄い濃度では生産の効率が悪くなるし、濃すぎる濃度では反応熱の除去が難しく反応温度制御が困難となる。

本発明において非アルカリ性とは、反応の当初酸またはアルカリを添加せず、また反応中アルカリを添加することなく進行させることをいう。

本発明の反応方法を述べれば、触媒を湿式法で充填した反応器に濃度10ないし50重量%の(ポリ)オキシエチレンアルキルエーテル化合物の水溶液を流通させて反応させるわけであるが、原料(ポリ)オキシエチレンアルキルエーテル化合物が分子量750以下の場合は、流量(単位時間当たりのモル量)をF、触媒量(g)をWとしたときに W/F が $2 \times 10^3 \text{ hr} \cdot \text{g-cat/mol}$ 以上、分子量が750以上の場合は、 W/F が $4 \times 10^3 \text{ hr} \cdot \text{g-cat/mol}$ 以上になるような速度で原料水溶液を供給すると良い。同時に昇温しながら触媒1g当たり6 ml/min(常圧換算)以上の流量でバージしながら空気を供給し、4ないし10 kg/cm²の圧力に保持する。この時のガス組成は酸素分圧が高いほど反応に有利であるが、本発明の方法では空気組成で充分反応が進行する。なお、液およびガスの供給速度は気液の流れが液液流の状態を保つように操作する。反応温度は30ないし90℃、好ましくは40ないし80℃に保つのが良い。通常反応温度に到達後0.5ないし3時間で未反応物

本発明で使用される固定層反応器は、石油化学工業において広く採用されているいわゆる灌液充填塔式反応装置である。すなわち、比較的小さな多孔性粒子を充填した固定層の間を気液両相が流れて気液固反応が進行するもので、装置内での流体の流れは押出流れに近く、反応率を高く取ることができる。気液両相の流れの方向は、上向並流、下向並流あるいは向流をとることが可能であるがフラッシングや圧力損失の問題から下向並流が最も好ましい。反応器には基本的に、原料液入り口、酸素含有ガス入り口、反応液出口ならびに加熱または冷却のためのジャケットを装備するものとする。反応は常圧ないし加圧下で行われる。反応圧が高いほど溶解酸素量が増える為反応が速くなるが、工業的製法としては4ないし10 kg/cm²で行うのが好ましい。その為反応器はそれだけの圧力に耐えられる構造のものでなければならない。その他付帯設備として、液定量供給ポンプ、ガス圧力調整弁、遮止弁、圧力計、温度計、ガス流量計などが必要である。

が検出されなくなつて定常状態となり、触媒を識別することなく連続的に(ポリ)オキシエチレンアルキルエーテル酢酸化合物を取り出すことができる。

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

実施例 1

白金5.0 gおよびパラジウム1.5 gを王水20 mlに溶解し、残存する酸を蒸発乾固して得た塩化白金酸および塩化パラジウムを5%塩酸水溶液100 mlに溶解した。市販破砕活性炭(粒度20~48メッシュ)95 gを0.25規定炭酸ナトリウム水溶液1 lに懸濁させ、この中へ前記塩化白金酸および塩化パラジウム水溶液の全量を攪拌しながら10分間で滴下した。その後室温で1時間さらに80±5℃に加温して2時間攪拌を継続し破砕炭に塩化白金酸および塩化パラジウムを完全に吸着させた。次いで38%ホルマリン水溶液10 mlを加え、1時間80±5℃に保って還元した後、濾過、水洗、乾燥して白金-パラジウム炭

素触媒を得た。

市販ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（アルドリッチ社製、平均分子量750、水酸基価80.1）の20重量%水溶液200mlに上記の触媒40gを懸濁させ、内径28mm、高さ215mmの円筒状反応管中に、触媒を充填した。圧力計、温度計、ガス流量計、逆止弁圧力調整弁を取り付け、前記の20%ポリエチレングリコールモノメチルエーテル水溶液を定量ポンプを使用して連続的に 5.0×10^{-3} mol/hrの速度で供給した。この時のW/Fは、 8.0×10^3 hr.g-cat/molであった。次いで空気ポンプより空気を供給し圧力を6kg/cm²まで上げた後600ml/min（常圧換算）の空気をパージしながら1時間で70℃まで昇温した。順次サンプリングして高速液体クロマトグラフィーで分析した。70℃に達してから1時間経過して未反応物が検出されなくなり、定常状態になった。定常状態到達後、反応液を500g採取し濃縮乾燥して100gの無色透明な液体を得た。このものは中和価79.0、水酸基価0であ

り、高速液体クロマトグラフィーの分析で純度100%のポリエチレングリコールモノメチルエーテル酢酸であることがわかった。

実施例 2

実施例1で得た触媒40gを市販ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（アルドリッチ社製、平均分子量2000、水酸基価29.1）の20重量%水溶液に懸濁し、実施例1と同様にして反応管に充填した。同様の水溶液を定量ポンプを使用して 8.0×10^{-4} mol/hrの速度で連続的に供給した。この時のW/Fは、 5.0×10^4 hr.g-cat/molであった。実施例1と同様にして反応を行ったところ55℃に達してから2時間で未反応物が検出されなくなり、定常状態となった。この後反応液を500g採取し、濃縮乾燥して白色固体100gを得た。このものは中和価29.9、水酸基価0であり、高速液体クロマトグラフィーの分析で純度100%のポリエチレングリコールモノメチルエーテル酢酸であることがわかった。

発明の効果

本発明により、発泡性の（ポリ）オキシエチレンアルキルエーテル酢酸化合物の製造がより容易になり、分解も少なく高品質で低コストの（ポリ）オキシエチレンアルキルエーテル酢酸化合物を得ることができる。

特許出願人 川研ファインケミカル株式会社